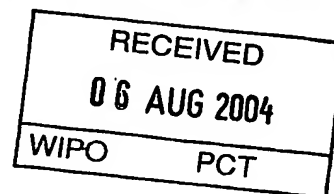




PCT/FR 2004/000713



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 JUIL 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

INPIINSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa

N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 1/2**BR1**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • B / 210502

REMISE DES PIÈCES

Réservé à l'INPI

DATE **24 SEPT 2003**LIEU **75 INPI PARIS**

N° D'ENREGISTREMENT

0311174

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

24 SEP. 2003

PAR L'INPI

Vos références pour ce dossier

(facultatif) AM 1979 - TS/fo

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉEATOFINA
Département Propriété Industrielle
Monsieur Tarek SARRAF
4 - 8, cours Michelet
LA DEFENSE 10
92091 PARIS LA DEFENSE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie**2** NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de
brevet européen Demande de brevet initiale

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

NOUVEAU PROCEDE DE SYNTHÈSE/FABRICATION DE FILMS ACRYLIQUES

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation FRANCE

Date 2 6 0 3 | 2 0 0 3

N° 0303681

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»**5** DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)☒ Personne morale☐ Personne physiqueNom
ou dénomination sociale

ATOFINA

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

3 1 9 6 3 2 7 9 0

Domicile
ou
siège

Rue

4-8, cours Michelet

Code postal et ville

9 2 8 0 0 PUTEAUX

Pays

FRANCE

Nationalité

Française


N° de téléphone (facultatif)

01 49 00 80 80

N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»Remplir impérativement la 2^{ème} page

REMISE DES PIÈCES DATE 24 SEPT 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0311174 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	OB 540 W / 210502
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu) Nom SARRAF Prénom Tarek Cabinet ou Société ATOFINA N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel 10633 Adresse Rue DRDC / DPI 4 - 8, cours Michelet - LA DEFENSE 10 Code postal et ville 92 10 19 11 PARIS LA DEFENSE Cedex Pays FRANCE N° de téléphone (facultatif) 01 49 00 81 87 N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87 Adresse électronique (facultatif) tarek.sarraf@atofina.com			
7 INVENTEUR (S) Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé Paiement échelonné de la redevance (en deux versements) <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="text"/>	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/> La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe <input type="checkbox"/> Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Tarek SARRAF		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

NOUVEAU PROCEDE DE SYNTHESE/FABRICATION DE FILMS ACRYLIQUES

La présente invention se rapporte au domaine de matériaux acryliques,
5 particulièrement aux matériaux acryliques destinés à revêtir certains matériaux
thermoplastiques et plus particulièrement au domaine des films monocouches
acryliques.

Les résines acryliques sont des polymères thermoplastiques qui sont
de plus en plus utilisés en raison de leurs exceptionnelles propriétés optiques.
10 On peut notamment citer leur aspect brillant, leur degré très élevé de
transparence avec au moins 90 % de transmission de la lumière, leur dureté,
leur aptitude au thermoformage, leur résistance au vieillissement, notamment
aux agents atmosphériques (plus particulièrement aux U.V.), et à leur facilité de
mise en forme.

15 Pour ces raisons tant techniques qu'esthétiques, il est d'importance de
trouver des films acryliques transparents et ductiles pour protéger des pièces
plastiques dont la résistance au vieillissement est limitée. En effet, si de tels
films, par leur nature acrylique, résistent bien aux UV (durabilité) et permettent
d'apporter à la pièce sur laquelle ils sont déposés cette même propriété, ils
20 risquent de par la nature fragile des matériaux méthacrylique de fragiliser
l'ensemble de la pièce revêtue. Avoir des matériaux acryliques suffisamment
ductiles pour être déposés sur des pièces en ABS (acrylonitrile butadiène
styrène copolymère), PVC (chlorure de polyvinyle), PC (polycarbonate), PP
(polypropylène), PS (polystyrène), est donc un enjeu de première importance.

25 Parmi les techniques de mise en forme appropriées à ce but, on peut
citer notamment la technique de décoration durant moulage, également connue
sous la dénomination anglaise de "in-mold decoration".

Selon cette technique, un film acrylique, de préférence conservé sous
forme de rouleau est, dans une 1^{ère} étape (éventuellement précédée par un
30 collage à chaud en continu avec un autre film ou substrat thermoplastique dans
une étape dénommée colaminage), préformé à la géométrie requise, de
manière à épouser la surface interne du moule destiné à former l'objet désiré.

Dans une 2^{ème} étape, la résine thermoplastique à l'état fondu est injectée dans le moule et mise en contact avec le film, ce qui a pour effet de le faire adhérer à la surface de l'objet ainsi formé.

Une forme particulièrement préférée de réalisation de cette technique comprend la mise en oeuvre simultanée des 2 étapes précédemment décrites, au moyen d'un appareillage approprié. Cette forme de réalisation est désignée sous le terme de moulage avec insertion simultanée de film (en anglais Film Insert Molding ou FIM).

Les films acryliques utilisés dans cette technique peuvent être utilisés tels quels, autrement dit en conservant leur transparence. Ils peuvent être également colorés, tout en conservant leur aspect brillant. Enfin, ils peuvent recevoir par un procédé d'impression particulier un dessin, un motif, une image ou encore des caractères, du texte ou un logo propres à transmettre au consommateur une certaine information. Comme exemple d'impression, on peut citer celle d'un dessin imitant l'aspect du bois.

Les dessins ou motifs imprimés sur le film acrylique transparent, peuvent donc être appliqués à la surface de l'objet en résine thermoplastique, notamment par FIM. Le film ainsi imprimé améliore le vieillissement de l'objet ainsi revêtu. De plus, portant le motif ou dessin imprimé sur celle de ses 2 surfaces qui est au contact du substrat, il protège également le motif du contact avec les agents atmosphériques, et ajoute au dessin un effet visuel de relief particulièrement recherché.

Parmi les voies qui existent actuellement pour réaliser de tels produits, notons les deux suivantes : la première consiste à mélanger à une résine acrylique, suffisamment de modifiant choc de type cœur écorce (Röhm WO 99 29766 et US 6 420 033 B1, Sumitomo EP 1000.978 A1, Mitsubishi Rayon EP 0 763 560 A1) pour le rendre ductile.

Le brevet US 6147162 décrit un film acrylique monocouche fabriqué à partir d'une composition comprenant 50 à 95 % d'une résine acrylique spécifique, et 5 à 50 % d'un polymère acrylique à plusieurs couches, contenant une couche élastomère. Ledit polymère (également connu par l'homme du métier sous la dénomination de modifiant choc) est dispersé dans la résine

acrylique. Ce film est adapté à la technique de FIM, et procure une bonne dureté de surface à l'objet ainsi revêtu.

EP 1000978 A1 décrit également un film acrylique fabriqué à partir d'une composition comprenant 50 à 95% d'une résine acrylique spécifique, et 5
5 à 50% d'un modifiant choc, convenant au revêtement par mise en œuvre de la technique de FIM, et ayant une dureté de surface améliorée. Ce document mentionne par ailleurs un film laminé (c'est-à-dire un film multicouche), et plus précisément un film bicouche, dont la couche interne est constituée de la composition précédemment décrite, et la couche externe d'une résine acrylique
10 sans modifiant choc. Ce film bicouches, présenté comme ayant une excellente dureté de surface, peut de plus être enroulé sous la forme d'un rouleau.

Le brevet US 6444298 B1 décrit un film acrylique laminé (ou encore multicouches) comprenant une couche contenant une résine acrylique et des
15 particules d'élastomère acrylique (correspondant à un modifiant choc), dite couche flexible, et une couche contenant une résine acrylique sans modifiant choc, dite couche de surface. Un système à trois couches est également divulgué, dans lequel 2 couches de surface sont séparément collées sur les 2
surfaces de la couche flexible. Un tel film multicouches permet d'améliorer le traitement de coloration, en évitant le blanchiment et l'affaiblissement de la
20 coloration de la résine liés à la présence des modifiants chocs. Ce brevet recommande de veiller à ce que le rapport de l'épaisseur de la couche flexible sur l'épaisseur totale du film soit compris entre 50 et 100%, de préférence, entre 60 et 100%.

Dans le cadre d'un procédé industriel hautement automatisé
25 d'impression sur film acrylique, celui-ci lors de son passage dans des rotatives est soumis à de très fortes contraintes de traction, auxquelles il doit pour résister, présenter une elongation à la rupture (mesurée à température ambiante) élevée, par exemple supérieure à 50%, de préférence à 60%.

Le passage du film dans les rouleaux présents dans les dispositifs
30 d'impression, et sa capacité à s'enrouler sous forme de rouleau pour alimenter en continu de tels dispositifs, requièrent également une flexibilité très élevée,

correspondant à un module élastique de traction (ou Module d'Young) compris entre 300 et 1800 MPa, de préférence entre 500 et 1200 MPa.

Cette méthode qui consiste à mélanger à une résine acrylique, suffisamment de modifiant choc de type cœur écorce trouve ses limites dans le fait que la taille des particules cœur écorce étant supérieure ou égale à 50 nm, la transparence du matériau n'est assurée que par l'adéquation des indices de réfraction des particules et de la résine acrylique. Cette adéquation n'est valable que dans une gamme de température donnée et en dehors de cette température, le matériau blanchit.

La seconde méthode tente aussi de résoudre le problème de la transparence : elle consiste à utiliser des copolymères à bloc de type (A)_n-B ou A est un bloc compatible avec le PMMA et B est un bloc d'acrylate de basse T_g. De tels produits sont réputés s'organiser à l'échelle nanométrique en domaines d'acrylate et domaine de méthacrylate. La finesse de ces domaines assure une bonne transparence des matériaux aux longueurs d'onde du visible : quelle que soit la température.

Ainsi, la société Kaneka (Patent Application 2000-397401 (JP2000-397401)) revendique des matériaux contenant au plus 95% de copolymères à blocs pour être utilisés comme films. Même si elle démontre l'intérêt des copolymères à blocs, cette invention est d'un intérêt industriel limité car elle nécessite le mélange des copolymères blocs et du PMMA homopolymère en plus de la fabrication de ces matériaux. De plus cette invention utilise une catalyse aux complexes de cuivre pour synthétiser ces copolymères à blocs ce qui est rédhibitoire pour des applications où le niveau de transparence des résines doit être le meilleur possible car les complexes de cuivre sont des molécules très colorées. D'autre part, pour que les copolymères blocs décrits dans cette invention soient utiles dans la fabrication de film acrylique, ils doivent être mélangés avec des additifs cœur-écorce à une teneur comprise entre 5 et 95%. Un tel mélange, outre qu'il constitue une étape supplémentaire dans la fabrication du film, limite la portée de l'invention puisqu'elle souffre des mêmes défauts que ceux cités dans la première méthode de fabrication de film (maintien des propriétés optiques en présence de particules cœur-écorce).

La demanderesse en cherchant à résoudre les problèmes évoqués précédemment, à savoir l'obtention d'un film ayant des bonnes propriétés de résistance à la fois mécaniques et de résistance vis-à-vis des agressions extérieures et une bonne transparence, a trouvé que certains copolymères à blocs judicieusement sélectionnés parmi des familles connues de copolymères à blocs permettent d'atteindre l'objectif décrit ci-haut sans avoir recours à des additifs cœur-écorce supplémentaires. La particularité de l'invention est de préparer des films contenant au moins 95% de copolymères à blocs. Les copolymères de l'invention sont obtenus par la polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxydes comme décrit par WO 97/27233 incorporé ici par référence.

En particulier, la présente invention décrit les compositions chimiques de copolymères à blocs nécessaires pour réaliser des films acryliques ayant un module compris entre 300 MPa et 1800 Mpa et une transparence élevée. Par composition chimique, la demanderesse entend spécifier, la nature des monomères entrant dans la formation de chaque bloc, le ratio de ces monomères, les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids et le taux de copolymères dans le matériau final.

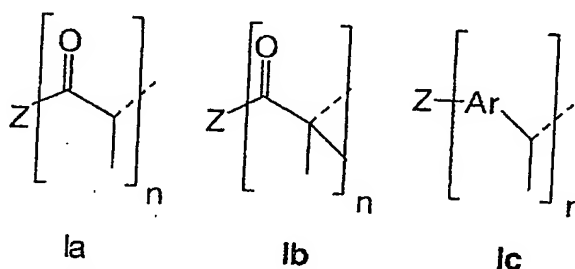
La présente invention a donc pour but d'obtenir un film acrylique qui, tout en maintenant ses qualités de transparence, possède simultanément une élongation à la rupture très élevée (lui permettant notamment de résister au passage dans les dispositifs d'impression), combinées avec un module élastique offrant la très bonne flexibilité nécessaire pour le stockage du film en rouleau.

Le film de l'invention est un film obtenu par les techniques de transformations des matériaux thermoplastiques tels que l'extrusion, à partir d'une composition comprenant :

- de 95 à 100 % en poids d'au moins un copolymère à blocs répondant à la formule $(A)_m-(B)_n-I$ et
 - de 0 à 5 % en poids d'au moins un polymère dont la composition correspond au bloc A du copolymère,
- n étant un entier supérieur ou égal à 2, m étant un entier inférieur ou égal à n,

B un bloc polymère lié directement au cœur I par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (B_0) contenant au moins 60% en poids de monomères acryliques (b_1), A étant un bloc polymère, lié directement au bloc B par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (A_0) contenant au moins 60% en poids de monomères méthacryliques (a_1),

Le cœur (I) est un groupement organique possédant n (supérieur ou égal à 2) atomes de carbone auxquels sont rattachés les blocs B par l'une des valences de ces atomes de carbone. I répond à l'une des formules générales la, lb et lc suivantes :



la, lb et lc sont issues de la décomposition thermique de l'alcoxyamine correspondante comme décrit plus loin (formules II) où Ar désigne un groupement aromatique substitué, Z est un radical organique ou minéral polyfonctionnel de masse molaire supérieure ou égale à 14. On dira par la suite que Z est associé à n fonctions de type acryl dans la formule la, à n fonctions type méthacryl dans la formule lb et à n fonctions de type styryl dans lc. A titre d'exemple non limitatifs de la portée de l'invention, on peut citer que Z peut être un groupement polyalcoxy en particulier dialcoxy tels que les radicaux 1,2 éthane-dioxy, 1,3 propane-dioxy, 1,4 butane dioxy, 1,6 hexane dioxy, le 1,3,5 tris(2-éthoxy) acide cyanurique, polyaminoamine, telles que les poly éthylènes amines le 1,3,5 tris(2-éthyl amino) acide cyanurique, polythioxy, phosphonate ou polyphosphonate. Z peut être aussi un groupement minéral par exemple un complexe organométallique tel que : M^{n+}, O_n , la deuxième valence des atomes d'oxygène correspond à la liaison apparaissant entre Z et les groupements acryl, méthacryl et styryl. M peut être un atome de magnésium, de calcium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de chrome, de

molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de palladium, de platine, de cuivre, d'argent, d'or, de zinc d'étain.

B est un bloc polymère lié directement au cœur I par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (B_0) contenant au moins 60% en poids de monomères acryliques (b_1). Il présente une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 0°C, une masse moyenne en poids (M_w) comprise entre 40000 et 200000g/mol et un indice de polydispersité (I_p) compris entre 1,1 et 2,5 et de préférence entre 1,1 et 2,0.

Selon l'invention le mélange de monomères B_0 comprend

10 - de 60 à 100% en poids d'au moins un monomère acrylique (b_1) choisi parmi les acrylates d'alkyles ayant une chaîne alkyle comportant au moins deux atomes de carbone et de préférence au moins quatre atomes de carbone tels que l'acrylate de butyle, d'octyle, de nonyle, de 2-éthyl hexyle, les acrylate de polyéthylène glycol ou l'acrylonitrile.

15 Les autres monomères, (b_2) entrant dans la constitution du bloc B sont choisis parmi les monomères polymérisables par voie radicalaire tels que les monomères éthyléniques, vinyliques et similaires.

Le bloc A doit présenter une bonne affinité avec les matériaux que l'on veut recouvrir du film.

20 Le bloc A selon l'invention présente une T_g supérieure à 50°C. Il est obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères A_0 comprenant :

- de 60 à 100% en poids d'au moins un monomère méthacrylique (a_1) choisi parmi les méthacrylates d'alkyles tels que de méthyle, de butyle, d'octyle, de nonyle, de 2-(éthyl hexyle), ou encore des méthacryliques fonctionnels tels que l'acide méthacrylique, le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylonitrile ou tout méthacrylate comportant une fonction alcool, amide ou amine,

- de 0 à 40 % en poids d'au moins un monomère (a_2) choisi parmi les anhydrides tels que l'anhydride maléique ou des monomères vinyl aromatiques tels que le styrène ou ses dérivés, en particulier l'alpha méthyl styrène et les monomère répondant à b_1 .

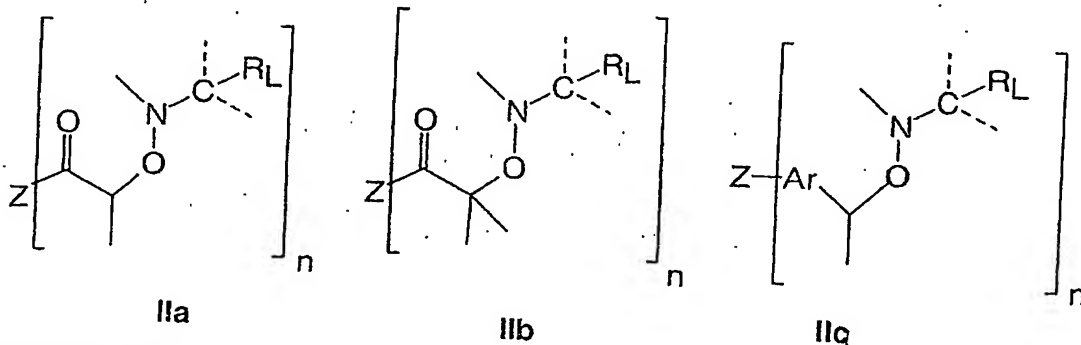
De plus, on gardera éventuellement dans le mélange une proportion des monomères servant au bloc B. Celle-ci est au plus égale à 20% du mélange des monomères servant au bloc A.

La masse moléculaire moyenne en poids (M_w) du copolymère à blocs $(A)_m-(B)_n-I$ est comprise entre 80000 g/mol et 300000 g/mol avec une polydispersité comprise entre 1,5 et 2,5.

Etant donné que des monomères issus du bloc B peuvent entrer dans la composition du bloc A, pour décrire complètement le copolymère, il convient de préciser sa teneur globale en monomères propre au bloc B et le ratio entre bloc B et bloc A. Ces deux ratios ne sont pas nécessairement égaux.

Le copolymère $(A)_m-(B)_n-I$ contient entre 60% et 10% en poids de monomères du bloc B et de préférence entre 50 et 25%. La proportion de bloc B dans le copolymère à blocs est comprise entre 10 et 50%, de préférence entre 20 et 50%.

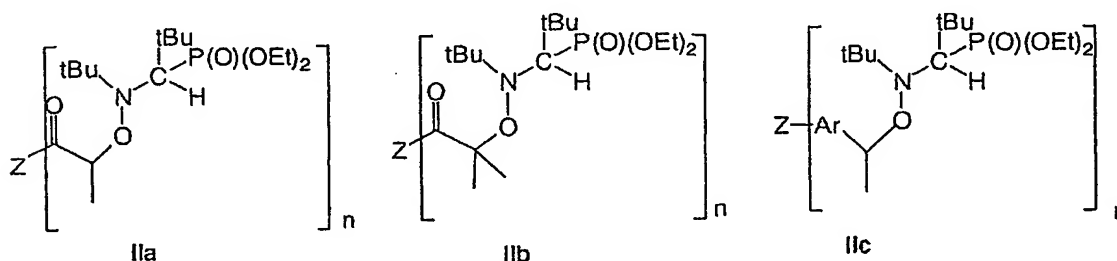
Le procédé de préparation des copolymères $(A)_m-(B)_n-I$ consiste donc à amorcer la polymérisation du ou des monomères nécessaires pour le bloc B par un amorceur de type alcoxyamine. Le choix des amorceurs de l'invention est primordial pour la réussite de la fabrication du matériau : ces amorceurs permettent en effet de contrôler le nombre de bras du copolymère bloc ainsi que son bon séquençage. Cette dernière caractéristique dépend du choix de l'agent de contrôle nitroxyde produit par la décomposition des alcoxyamines initiatrices. Les formules générales des amorceurs alcoxyamines choisis selon l'invention sont donc les suivantes :



dans lesquelles :

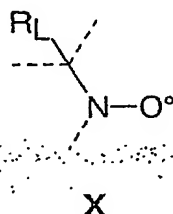
Z à la même signification que précédemment, l'atome de carbone en position alpha de la liaison NO est porteur d'au moins un groupement organique RL de masse moléculaire supérieure ou égale à 16 g/mol. Les autres valences de l'azote ou du carbone en position alpha sont porteuses de groupements organiques tels que des groupements alkyles linéaires ou ramifiés tels que le ter butyle ou l'isopropyl, éventuellement substitué tels que le 1,1 diméthyl 2hydroxy éthyle, des atomes d'hydrogène, des cycles aromatiques tels que le groupement phényl éventuellement substitué.

Les alcoxyamines préférées de l'invention sont celles répondant aux formules suivantes :



A ces molécules II, sont associées des nitroxydes X correspondant à la

formule générale :

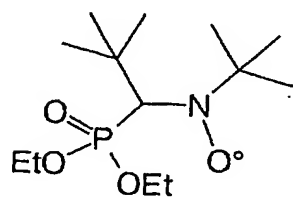


RL ainsi que les groupes rattachés à l'atome d'azote et à l'atome de carbone en alpha de l'azote ont la même signification que précédemment.

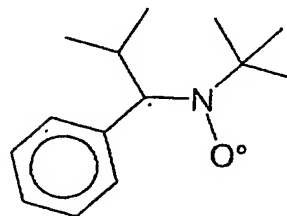
Le choix de n entier supérieur ou égal à 2 permet en particulier d'assurer un très haut taux de copolymères à blocs dans le matériau final en limitant la présence de bloc B non réagi après la formation de A.

Le choix de RL est particulièrement important de manière à assurer lors de la formation de B un bon contrôle de la polymérisation qui permet de

maintenir une réactivité importante de B lors du réamorçage de A. Par préférence on citera les deux nitroxydes X1 et X2 suivants :



X1



X2

Le procédé de fabrication consiste donc à polymériser d'abord le bloc B en présence d'un amorceur de formule II et éventuellement d'une quantité additionnelle de composé X à une température comprise entre 60°C et 150°C, sous une pression allant de 1 à 10 bar. La polymérisation peut être effectuée en présence ou non d'un solvant ou en milieu dispersé. On arrête la polymérisation avant 90% de conversion. On choisit d'évaporer ou non le monomère résiduel du bloc B selon la facilité liée au procédé de synthèse. On ajoute alors la quantité de monomère pour le bloc A. On procède à la polymérisation du bloc A dans des conditions similaires à celle du bloc B. La polymérisation du bloc A est poursuivie à la conversion visée. La récupération du produit se fait simplement par séchage du polymère selon un moyen connu de l'homme de l'art. Lors de cette étape, on ajoute les divers additifs nécessaires à la protection UV et thermique requise pour l'application film acrylique et par extrusion avec une filière plate on réalise un film à l'épaisseur souhaitée.

Le matériau obtenu contient au moins 95% de copolymères blocs. Eventuellement, une quantité d'homopolymère A peut être ajoutée de telle sorte que le taux de copolymère présent dans le matériau soit compris entre 95 et 100%. Cette addition peut s'avérer nécessaire lors de la formation du bloc A car la conversion des dernières traces de monomères peut conduire l'homme de l'art à ajouter un nouvel initiateur capable de convertir ces monomères résiduels. Dans ces limites les propriétés du matériau sont conformes à un usage en film acrylique.

Le film de l'invention contient en outre tous les additifs nécessaires à sa mise en œuvre et à sa coloration tels que les pigments organiques ou minéraux.

Le film de l'invention peut être obtenu par les techniques d'extrusion bien connues telles que le calendrage, le soufflage et la coulée.

Le film de l'invention se présente sous la forme d'une couche fine d'épaisseur comprise entre 50 et 200 microns et de préférence entre 70 et 90 microns.

De manière générale les films réalisés selon l'invention présentent des domaines à caractère élastomère de taille inférieure à 50nm, un module élastique compris entre 300 et 1800MPa, une elongation à la rupture supérieure à 60% et un Trouble inférieur à 2.

Le film de l'invention peut être utilisé comme traitement de surface pour la protection des matériaux tels que ABS, PVC, PS, PP ou PC. Parmi les techniques de protection on peut citer à titre indicatif et non limitatif la décoration dans le moule (in mold decoration, film insert moulding), la décoration par lamination, le revêtement d'écran et comme substitut de peinture.

L'invention concerne aussi les pièces traitées comme décrit précédemment ainsi que l'utilisation de ces pièces dans diverses applications et dans un large domaine de température. En effet, le film de l'invention présente une bonne transparence (trouble inférieur à 2) laquelle reste pratiquement constante quelque soit la température d'usage choisie entre -40 et 100°C. exigeant, entre autres, une bonne stabilité dans un large domaine de température, par exemple dans un domaine allant de -40 à 100°C.

EXEMPLES

Les abréviations suivantes apparaîtront dans la description des exemples :

- Abu : Acrylate de butyle
- MAM : Méthacrylate de méthyle
- AMA : Acide Méthacrylique

I_p : indice de polymolécularité

M_w : masse moyenne en poids

DTDDS : ter dodécylsulfure

Les caractérisations des matériaux sont faites selon des méthodes standards d'analyse. Les masses moléculaires sont déterminées à l'aide de la chromatographie d'exclusion stérique et sont exprimées en équivalents polystyrène. En outre nous mesurons la teneur en copolymère séquencé par une technique appelée chromatographie d'absorption liquide.

Les films sont réalisés avec une extrudeuse de laboratoire RHEOCORD à vis thermoplastique, à travers une filière plate. Les films passent ensuite dans une calandre thermorégulée à 3 rouleaux puis sont refroidis dans un bain d'eau.

Avant extrusion, les échantillons sont étuvés sous vide à 80°C pendant 3h minimum.

Températures extrudeuse zones 1,2,3 : 175°C

Températures filière zone 4 : 190°C

Vitesse vis : 33 t/min.

Distance filière/ axe rouleau calandre : au contact

Entrefer filière : 0.1mm

Epaisseur des films : 100 à 150µm

La vis est purgée 1 trémie avant prélèvement ou démontée et nettoyée.

Les films ainsi obtenus ont été évalués mécaniquement et optiquement suivant les normes respectives.

Norme ASTM D882 : détermination des propriétés en traction sur films

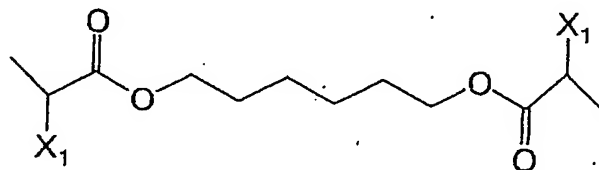
Norme ASTM D1003 : détermination de la transmission lumineuse totale et du trouble (Trouble)

Une analyse par microscope à force atomique (Digital Instrument *Dimension 3100*) a permis de valider le fait que la taille des domaines de basse T_g (qui apparaissent en foncé sur les clichés) est bien inférieure à 50 nm.

Exemple de synthèse d'un copolymère séquencé et taille des domaines de basse T_g :

Préparation du bloc B

Dans un réacteur métallique muni d'une agitation mécanique et d'une double enveloppe, on introduit 6000 g d'acrylate de n-butyle, 65 g d'amorceur II1 et 3,2 g de nitroxyde X1 excédentaire (soit un rapport molaire II1/X1 de 7%). La température du milieu réactionnel est portée à 115°C.



Au bout de 225 minutes, la conversion de l'acrylate de n-butyle est de 55,3%. Un prélèvement permet de déterminer les caractéristiques du bloc B ainsi produit par chromatographie d'exclusion stérique.

5	Masse moyenne en nombre M_n :	33000 Da
10	Masse moyenne en poids M_w :	44000 Da
	Indice de polymolécularité $I_p = M_w/M_n$:	1,3

Préparation du bloc A

On coule alors dans le réacteur 2000 g de méthyléthylcétone, 4000g de MAM et 444 g d'acide méthacrylique. La polymérisation du bloc A est réalisée à une

température de 90°C.

Conversion atteinte : 51%

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique du copolymère est alors la

20	Masse moyenne en nombre M_n :	77160 Da
	Masse moyenne en poids M_w :	134000 Da
	Indice de polymolécularité I_p :	1,75

L'analyse de composition par ^1H RMN indique :

25	Teneur en acrylate de n-butyle :	42%
	Teneur en méthacrylate de méthyle :	53%
	Teneur en acide méthacrylique :	5%

Taille des domaines : La photo AFM donnée en annexe 1 met en évidence des tailles de domaine élastomère très inférieures à 50 nm.

Synthèse des exemples 1, 2 et 3

Le tableau suivant rapporte les conditions de synthèse des exemples suivants (dans ces exemples, l'acrylate de butyle (Abu) resté en fin de bloc B est conservé pour la synthèse du bloc A)

Références	1	2	3
Comonomères	ABu/MAM	ABu/MAM	ABu/MAM
composition visée	50/50	40/60	60/45
amorceur	II1	II1	II1
Bloc B			
Monomère	Abu	ABu	Abu
(+ composition)	100	100	100
Mn théorique	60 000	45 000	45 000
Excès de X1 / fonction	5%	5%	5%
conversion obtenue (%)	67	55,3	55,3
durée (min)	180	180	180
Mn	40 000	42 000	43 000
Mw	72 000	76 000	61 150
Ip	1,8	1,8	1,4
Bloc A			
Monomères	MAM/Abu	MAM/ABu	MAM/Abu
(+ composition)	75/25	100	100
conversions visées (%)	100	100	55
conversion obtenue (%)	83	63	57
durée (min)	130	145	140
DTDDS (ppm)	100	100	60
Di terdodecyl sulfure			
Composition finale	54%PMMA 46%PABu	59%PMMA 41%PABu	67%PMMA 33%PABu
Bloc A	62%	61%	70%
Bloc B	38%	39%	30%
Mn	71000	71130	72220
Mw	139000	138600	143000
Ip	1,9	1,9	1,95

5

Exemple 1 : selon l'invention

Composition : **MAM** 54% ; **Abu** 46% ; Mw =139000 Da ; Ip =1.9

Trouble (%) <2

Module (MPa) = 368

10 Contrainte au seuil plastique (MPa) = 8.5

Déformation à la rupture (%) = 125

Exemple 2 : selon l'invention

Composition : MAM 59% ; Abu 41% ; $M_w = 138000$ Da ; $I_p = 1.9$

Trouble (%) < 2

Module (MPa) = 451

5 Contrainte au seuil plastique (MPa) = 15.6

Déformation à la rupture (%) = 79

Exemple 3 : selon l'invention

Composition : MAM 67% ; Abu 33% ; $M_w = 143000$ Da ; $I_p = 1.95$

10 Trouble (%) < 2

Module (MPa) = 921

Contrainte au seuil plastique (MPa) = 28.4

Déformation à la rupture (%) = 56

15 Exemple 4 : (comparatif)

Un copolymère séquencé de $M_n = 83000$ Da et $M_w = 108000$ Da contenant 48% d'acrylate de n-butyle et 52% de méthacrylate de méthyle est préparé selon le brevet JP2000-397401. Le produit obtenu est placé dans une étuve sous atmosphère d'azote à 200°C pendant 1 heure. Le polymère noircit et ne

20 peut être extrudé sans dégradation pour former un film.

Exemple 5 : (comparatif)

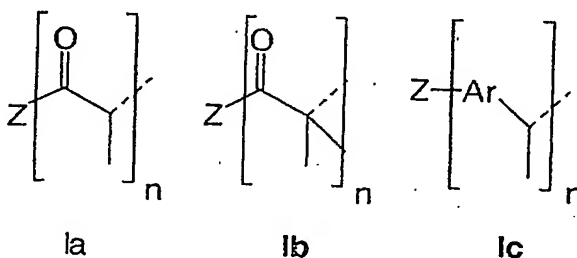
Copo : nature	ABu/MAM
Amorceur	II1
1° bloc : nature	Abu
(+ composition)	100
Mn	60 000
durée (min)	240
Mn	54 910
Mw	80 000
Ip	1,4
2° bloc : nature	MAM/AMA
(+ composition)	99/1
Conversion (%)	55
durée (min)	100
DTDDS (ppm)	100
Composition finale	44,5% MAM 55% Abu 0,5 AMA
	0,44
Mn (eq PS)	101600
Mw (eq PS)	209500
Ip	2

Module : 7 MPa

Ce produit est collant et ne peut être extrudé pour former un film. Cet exemple illustre l'importance du choix de la quantité d'acrylate contenu dans le copolymère séquencé et le fait que tous les copolymères revendiqués dans WO 97/27233 ne sont pas utilisables en film monocouche.

REVENDEICATIONS

1. Film obtenu par les techniques de transformations des matériaux thermoplastiques tels que l'extrusion, à partir d'une composition comprenant :
- 5 - de 95 à 100 % en poids d'au moins un copolymère à blocs répondant à la formule $(A)_m-(B)_n-I$ et
 - de 0 à 5 % en poids d'au moins un polymère A,
- n étant un entier supérieur ou égal à 2, m étant un entier inférieur ou égal à n, B un bloc polymère lié directement au cœur I par une liaison covalente, obtenu
- 10 par la polymérisation d'un mélange de monomères (B_0) contenant au moins 60% en poids de monomères acryliques (b_1) , A étant un bloc polymère, lié directement au bloc B par une liaison covalente, obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères (A_0) contenant au moins 60% en poids de monomères méthacryliques (a_1) ,
- 15 le cœur (I) étant un groupement organique répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles Ar désigne un groupement aromatique substitué, Z est un radical organique ou minéral polyfonctionnel de masse molaire supérieure ou

20 égale à 14.

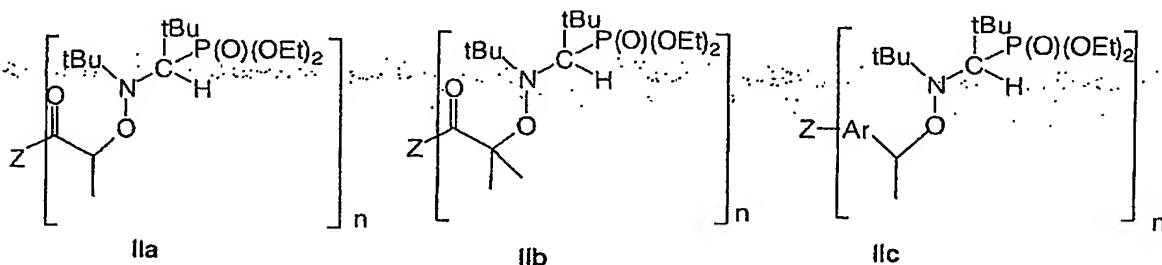
2. Film selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit radical organique polyfonctionnel est choisi parmi les radicaux 1,2 éthane-dioxy, 1,3 propane-dioxy, 1,4 butane dioxy, 1,6 hexane dioxy, le 1,3,5 tris(2-éthoxy) acide
- 25 cianurique, polyaminoamine, telles que les poly éthylènes amines, le 1,3,5 tris(2-éthyl amino) acide cianurique, polythioxy, phosphonate ou polyphosphonate.

3. Film selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit radical minéral polyfonctionnel est choisi parmi les complexes de formules $M^{n+}O_n^-$ dans laquelle M est un atome de magnésium, de calcium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de chrome, de molybdène, de tungstène, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de palladium, de platine, de cuivre, d'argent, d'or, de zinc d'étain.

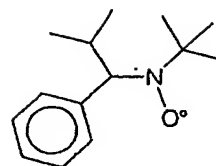
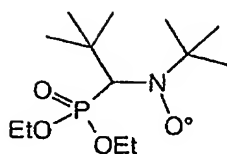
4. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'il est obtenu suivant le procédé de polymérisation contrôlée consistant en

- la polymérisation à une température comprise entre 60 et 150°C du mélange B₀ en présence d'une alkoxyamine et d'un agent de contrôle de la polymérisation jusqu'à un taux de conversion de 90%
- l'élimination d'une partie ou de la totalité des monomères B₀ n'ayant pas réagi
- l'ajout et la polymérisation du mélange A₀
- l'élimination de la totalité des monomères n'ayant pas réagi et récupération du copolymère formé.

5. Film selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'alkoxyamine est choisie parmi les composés répondant à l'une des formules suivantes :



6. Film selon la revendication 4 ou 5 caractérisé en ce que l'agent de contrôle est choisi parmi les composés répondant à l'une des formules suivantes :



7. Film selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange de monomères B₀ comprend

- 5 - de 60 à 100% en poids de monomères acryliques (b₁) choisi parmi les acrylates d'alkyles avec une chaîne alkyle comportant au moins deux atomes de carbone et de préférence au moins quatre atomes de carbone tels que l'acrylate de butyle, d'octyle, de nonyle, de 2-éthyl hexyle, les acrylate de polyéthylène glycol ou l'acrylonitrile.
- 10 - de 0 à 40 % en poids de monomères b2 choisi parmi choisis parmi les monomères polymérisables par voie radicalaire tels que les monomères éthyléniques, vinyliques et similaires.

8. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange A₀ comprend

- 15 - de 60 à 100% en poids d'au moins un monomère méthacrylique (a1) choisi parmi les méthacrylates d'alkyles tels que de méthyle, de butyle, d'octyle, de nonyle, de 2-ethyl hexyle), ou encore des méthacryliques fonctionnels tels que l'acide méthacrylique, le méthacrylate de glycidyle, le
- 20 méthacrylonitrile ou tout méthacrylate comportant une fonction alcool, amide ou amine,
- de 0 à 40 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les anhydrides tels que l'anhydride maléique ou des monomères vinyl aromatiques tels que styrénique ou styrène substitués, en particulier l'alpha méthyl styrène,
- 25 les monomère répondant à b1.

9. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les monomères B₀ représentent de 10 à 60 % en poids du poids total des monomères entrant dans la composition du copolymère.

10. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B représente de 10 à 50 % en poids du copolymère et de préférence entre 20 et 50 %
- 5 11. Film selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B présente une Tg inférieure à 0°C.
- 10 12. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente des domaines élastomères B de taille inférieure à 50nm.
- 15 13. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente une épaisseur comprise entre 50 et 200 microns et de préférence entre 70 et 90 microns.
- 20 14. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes ayant un module élastique compris entre 300 et 1800 MPa, un Trouble inférieur à 2 et une elongation à la rupture supérieure à 60%.
- 25 15. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend en outre un pigment minéral ou organique.
- 30 16. Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 comme traitement de surface pour la protection des matériaux de type Acrylonitile-Butadiène-Styrène (ABS), Polycarbonate (PC), Polychlorure de Vinyle (PVC), Polystyrène (PS), Polystyrène choc (HIPS) ou Polypropylène(PP).
17. Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 en décoration dans le moule.

18. Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 en décoration par lamination.

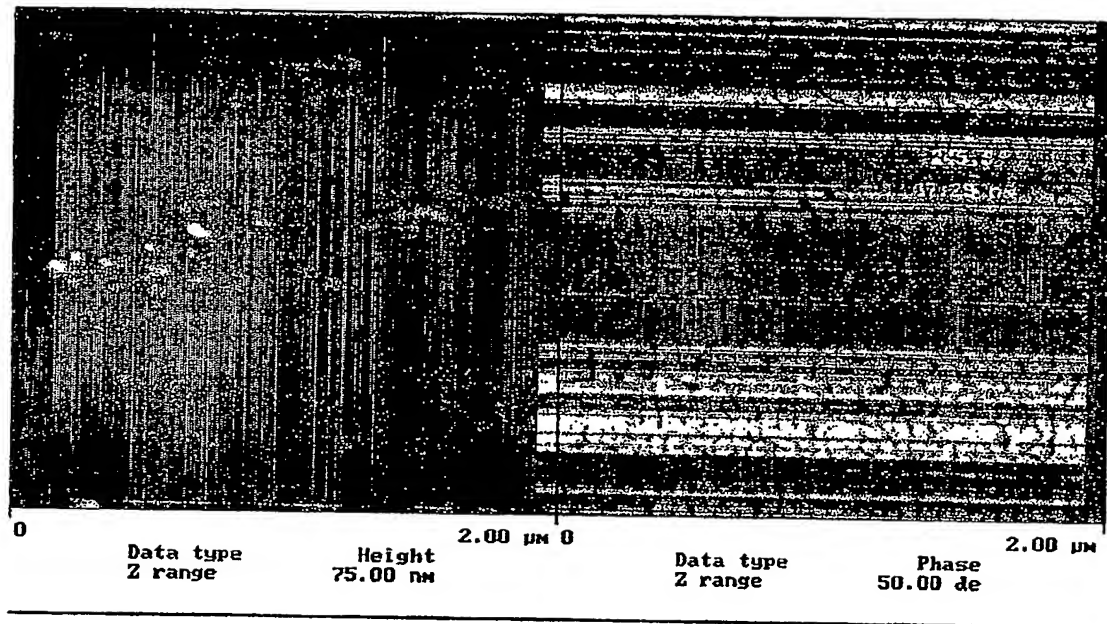
19. Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 pour le revêtement d'écrans.

20. Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 comme substitut de peinture.

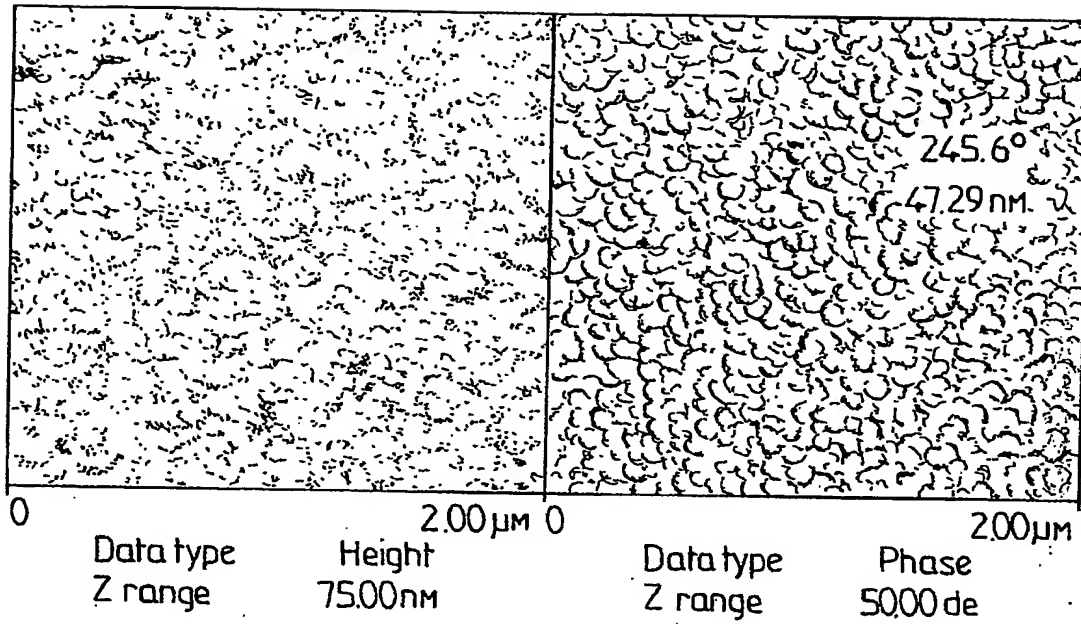
21. Pièces à base de PS, PC, PP, PVC ou ABS traitées en surface selon l'une quelconque des revendications 16 à 20.

22. Utilisation des pièces selon la revendication 21 à une température allant de -40 à 100°C.

1/1



1/1



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

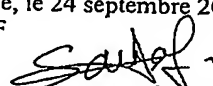
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		TS/fo - AM 1979	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0311174	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
NOUVEAU PROCEDE DE SYNTHÈSE/FABRICATION DE FILMS ACRYLIQUES			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GUERRET	
Prénoms		Olivier	
Adresse	Rue	6, route du Lac	
	Code postal et ville	64230	MAZEROLLES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GERARD	
Prénoms		Pierre	
Adresse	Rue	8, rue des Magnolias	
	Code postal et ville	64230	DENGUIN
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Paris-la-Défense, le 24 septembre 2003 Tarek SARRAF 			

PCT/FR2004/000713



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**